

Síntesis y evaluación de la actividad fotocatalítica del Na_2TiO_3 dopado con Nd para su utilización en la región del espectro visible.

Synthesis and evaluation of photocatalytic activity of Nd-doped Na_2TiO_3 for use in the visible spectral region.

Autor: Oscar Felipe Casadiego Díaz

Escuela de Química, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

Correo-e: ofcasadiego@utp.edu.co

Resumen—En este trabajo se llevó a cabo la síntesis a través del método de Pechini de sólidos semiconductores tipo perovskita de la forma $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$ dopados con diferentes fracciones de neodimio. La actividad fotocatalítica de los compuestos sintetizados se evaluó en la reacción de degradación del colorante azul de metileno bajo radiación ultravioleta-cercana y luz visible. En particular, la perovskita, $\text{Na}_{1,4}\text{Nd}_{0,6}\text{TiO}_{3,6}$, mostró la mayor eficiencia para la degradación del colorante bajo la acción de ambos tipos de radiación empleados. Los resultados mostraron que tanto bajo la irradiación de luz ultravioleta como visible, el Na_2TiO_3 dopado con Nd mostró una actividad fotocatalítica superior a la presentada por Na_2TiO_3 puro. Además, los compuestos con fracción de neodimio dopante correspondiente a 0,2; 0,4 y 0,8 mostraron que el equilibrio adsorción-desorción se lograba al transcurrir un tiempo superior a 30 minutos.

Palabras clave— Adsorción, desorción, degradación, fotocatalisis heterogénea, perovskitas.

Abstract— In this work the synthesis was carried out through the Pechini method of perovskite semiconductor solids of the form $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$ doped with different neodymium fractions. The photocatalytic activity of the synthesized compounds was evaluated in the degradation reaction of the methylene blue dye under near-UV radiation and visible light. In particular, perovskite, $\text{Na}_{1,4}\text{Nd}_{0,6}\text{TiO}_{3,6}$, showed the highest efficiency for the degradation of the dye under the action of both types of radiation used. The results showed that under both ultraviolet and visible light irradiation, Na_2TiO_3 doped with Nd showed a higher photocatalytic activity than that presented by pure Na_2TiO_3 . In addition, compounds with a dopant neodymium fraction corresponding to 0.2; 0.4 and 0.8 showed that the adsorption-desorption equilibrium was achieved after more than 30 minutes.

Key Word — Adsorption, desorption, degradation, heterogeneous photocatalysis, perovskites.

I. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda y la escasez de fuentes de agua potable debido a factores tales como el acelerado desarrollo industrial, el crecimiento demográfico y las sequías a largo plazo se han convertido en tema de preocupación e interés a nivel mundial[1]. La inevitable presencia de contaminantes como colorantes de tipo orgánico, hidrocarburos policíclicos, productos derivados del petróleo, residuos de plaguicidas, herbicidas e insecticidas organoclorados, generados como resultado de la actividad humana en la industria, han traído consigo la aparición de graves problemas ambientales[2, 3]. Los métodos convencionales empleados para la descontaminación y desinfección de aguas, pueden reducir o minimizar estos problemas, sin embargo, métodos como la precipitación química, adsorción con carbón activo, tecnología de membranas y coagulación, presentan la gran desventaja de ser métodos no destructivos y su acción está limitada a la transferencia del contaminante desde la fase acuosa a otra que puede resultar también contaminante, provocando así la persistencia del problema[4-6]. Entre los métodos empleados comúnmente en efluentes industriales para el tratamiento de aguas residuales, se encuentra la degradación por agentes biológicos, la cual no garantiza la mineralización completa de los contaminantes, debido a la presencia de compuestos orgánicos recalcitrantes que por su alta estabilidad química no pueden ser degradados por este medio[7, 8].

Dadas las limitaciones presentadas por los métodos convencionales de desinfección y remoción de contaminantes

en efluentes industriales, se han desarrollado tecnologías alternas entre las cuales se ubican los Procesos de Oxidación Avanzados (AOPs por sus siglas en inglés), los cuales son cada vez más empleados en la mayoría de los países industrializados para la remediación de agua, generalmente en pequeña o mediana escala[9] [10]. Tales procesos están basados en la generación de especies radicales altamente reactivas (H_2O_2 , $\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$, O_3) capaces de oxidar un amplio número de contaminantes, incluso la mayoría de moléculas recalcitrantes en productos biodegradables[11] [12] [13]. Entre los AOPs, la fotocatálisis heterogénea representa una destacada y prometedora tecnología para el tratamiento de efluentes industriales debido a su potencial para incorporar la energía solar en forma de fotones, por lo que el proceso de degradación adquiere un significativo valor ambiental adicional[14, 15]. El proceso de desinfección mediante fotocatálisis heterogénea consiste en hacer uso de la radiación (UV y/o visible) para foto-excitar un semiconductor en estado sólido que se encuentra en contacto con la solución acuosa a tratar, de esta manera se generan las especies oxidantes ($\text{OH}\cdot$) que dan lugar a la mineralización de los contaminantes orgánicos[16] [17]. La generación de las especies reactivas es resultado de los pares electrón-hueco formados cuando un fotón de luz presenta la energía necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción[18] .

Entre los semiconductores empleados en procesos de fotocatálisis heterogénea, se ha encontrado el dióxido de titanio (TiO_2) como material fotocatalítico más utilizado en la degradación de compuestos orgánicos en agua, debido a su alta estabilidad después de repetidos ciclos fotocatalíticos y a su bajo costo [19] [20]. Sin embargo, el dióxido de titanio (TiO_2) presenta un gran limitante, debido a que su activación se alcanza bajo la energía comprendida entre 300 nm $<\lambda <$ 390 nm[21] [22] [23]. Por lo tanto, con TiO_2 menos del 5% de la radiación solar que llega a la superficie terrestre puede ser empleada en procesos fotocatalíticos. Otros semiconductores empleados en procesos de fotodegradación han mostrado una mayor absorción de la radiación solar (CdS , GaP , ZnS), pero infortunadamente, estos fotocatalizadores son degradados tras repetidos ciclos catalíticos generando productos tóxicos tras el proceso de degradación.

Dada la importancia de emplear fuentes limpias de energía para la protección del medio ambiente, se ha identificado la necesidad por parte de la comunidad científica de sintetizar nuevos semiconductores capaces de aprovechar eficientemente la energía proveniente del sol para efectuar procesos de fotodegradación. Entre los materiales que han presentado alta actividad fotocatalítica en reacciones de degradación y descomposición del agua, se encuentran los óxidos semiconductores con estructura tipo perovskita simple, ABO_3 y doble laminar, $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_7$, los cuales han llamado considerablemente la atención debido a sus características estructurales, que les permiten incluso incorporar iones dentro de su estructura, lo que ayuda considerablemente a mejorar la eficiencia en la absorción de la energía solar[24] [25] .

Con la finalidad de contribuir a la comunidad científica en el desarrollo de nuevos semiconductores activos en el rango de luz visible, se expone el presente trabajo. Se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de óxidos semiconductores tipo perovskita de la forma $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$ con diferentes fracciones de Nd ($X=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$) mediante el método de Pechini o método de complejo polimerizable. La evaluación de los fotocatalizadores sintetizados se efectuó mediante la degradación del colorante azul de metileno a través de luz visible y luz negra (radiación electromagnética UV-cercana). El seguimiento de las reacciones efectuadas se realizó mediante la técnica de espectrofotometría UV-Vis.

II. METODOLOGÍA

Síntesis por el método de Pechini o método del complejo polimerizable:

Las muestras sintetizadas consisten en perovskitas de la forma $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$, donde $X=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$. Todos los compuestos fueron preparados por medio de la técnica del complejo polimerizable o método de Pechini. Los compuestos de forma $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$, con $X=0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$; se prepararon al mezclar cantidades estequiométricas de los reactivos que aquí se listan. Inicialmente se utilizó como fuente de Nd, el Nd_2O_3 , formando el nitrato ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$) por reacción con ácido nítrico concentrado (HNO_3 , Fisher, 69.5%). Una vez formada la sal, se añadió metanol (CH_3OH , Merck, 99 %) hasta disolución (20 mL). Posterior a ello, se agregó el carbonato de sodio (Na_2CO_3 , Merck, 99.9 %) empleando un exceso del 100 % para prevenir las pérdidas de sodio por evaporación durante el proceso térmico. Adicional a lo anterior, se agregó tetracloruro de titanio (TiCl_4 , Merck, 99.9 %), ácido cítrico en proporción estequiométrica de 5:1 molar de ácido cítrico : titanio y etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Carlo Erba, 99.5 %) en proporción estequiométrica de 10:1 molar de etilenglicol: ácido cítrico. Lo anterior se efectuó en una capsula de porcelana con permanente agitación, garantizando la homogeneidad de las muestras a preparar. Se aumentó la temperatura de la mezcla reaccionante hasta 80 °C, cerciorándose de que las muestras fuesen completamente translúcidas y sin muestras de sólidos suspendidos ni precipitados. Al obtener la mezcla homogénea sin presencia alguna de partículas en suspensión, se aumentó el calentamiento hasta una temperatura de 130 °C, con la finalidad de realizar la condensación del polímero, la cual se hace evidente por el aumento en la viscosidad de la solución[26]. Se destaca que en ese momento se retiró la agitación del sistema, debido a que la viscosidad presentada por la mezcla no permitía la homogeneización continua de la misma. La temperatura se mantuvo constante (130°C) hasta la formación de un gel con coloración café. Tras la obtención del gel descrito anteriormente, se llevaron las muestras a la mufla a una temperatura de 350 °C por un periodo de tiempo de 2 horas. Como resultado del tratamiento térmico efectuado, se obtuvo un sólido de color negro, denominado como sólido

precursor. El tratamiento de las muestras a esta temperatura (350 °C) permite eliminar progresivamente la materia orgánica presente en el gel formado y de esta manera dar lugar a la formación del óxido correspondiente. El sólido precursor obtenido de cada muestra se llevó al mortero de ágata y se maceró hasta la obtención de un polvo muy fino, el cual se llevó a una nave de alta alúmina y posteriormente se introdujo de nuevo a la mufla a una temperatura de 800 °C por un periodo de tiempo aproximado de 16 horas. El resultado tras el tratamiento térmico corresponde a un sólido de color diverso dependiente de la fracción de Nd empleada, característico por el aumento en la intensidad de la coloración violeta tras aumentar el contenido de Nd en las diferentes muestras. Finalmente, se eliminó el exceso de sodio (Na) en cada una de los sólidos obtenidos, para ello se suspendieron las diferentes muestras en agua desionizada y tras un periodo constante de agitación se dio lugar a una filtración al vacío y secado de los sólidos a 90 °C.

El compuesto de forma $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+Z}$, con $X=0$, se preparó bajo los mismos parámetros descritos anteriormente, sin embargo, para esta muestra no se llevó a cabo el empleo de óxido de neodimio (Nd_2O_3) como fuente de Nd y por tanto el sólido sintetizado presentó una coloración blanca, característica de la ausencia del ion.

La Figura 1 presenta los pasos ejecutados para la obtención de las diferentes fracciones de semiconductores tipo perovskita sintetizados por el método de Pechini.

Evaluación fotocatalítica de los compuestos sintetizados:

La actividad fotocatalítica de los compuestos sintetizados fue evaluada a través de la velocidad de degradación del colorante azul de metileno en un reactor de luz visible y luz negra. El tiempo de evaluación para cada fotocatalizador fue de 180 minutos y los ensayos se llevaron a cabo por unidad.

- Preparación de la solución madre del colorante azul de metileno.

Se preparó una solución del colorante azul de metileno de concentración correspondiente a 100 mg/L. Para ello se pesaron 25 mg del colorante (Merck, 99,9 %) y se llevaron a un matraz aforado de 250 mL completando con agua destilada hasta el aforo.

- Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia del colorante.

La determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia del colorante se efectuó tras tomar una muestra de la solución madre y someterla a un barrido espectral en un rango comprendido entre 400 y 800 nm. Para ello se empleó un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV 1700, encontrándose que la máxima absorción de luz por parte de la

especie orgánica se da cuando la longitud de onda corresponde a 664 nm.

- Preparación de la curva de calibrado.

Para la obtención de la curva de calibrado se prepararon soluciones a diferentes concentraciones 0, 2, 4, 6, 7, 8 y 10 mg/L. Lo anterior se realizó a través de la solución madre, llevando las cantidades necesarias en cada caso a matraces de 25 mL y completando hasta el aforo con agua desionizada. Posteriormente se midió la absorbancia de cada uno de los patrones a la longitud de onda citada con anterioridad (664 nm) en un espectrofotómetro marca Genesys modelo UV 20. De esta manera se obtuvo la gráfica que permite determinar la concentración del colorante al cabo de un tiempo t , esto mediante la obtención de la ecuación de la recta por el método de mínimos cuadrados.

- Preparación del patrón de 7 mg/L.

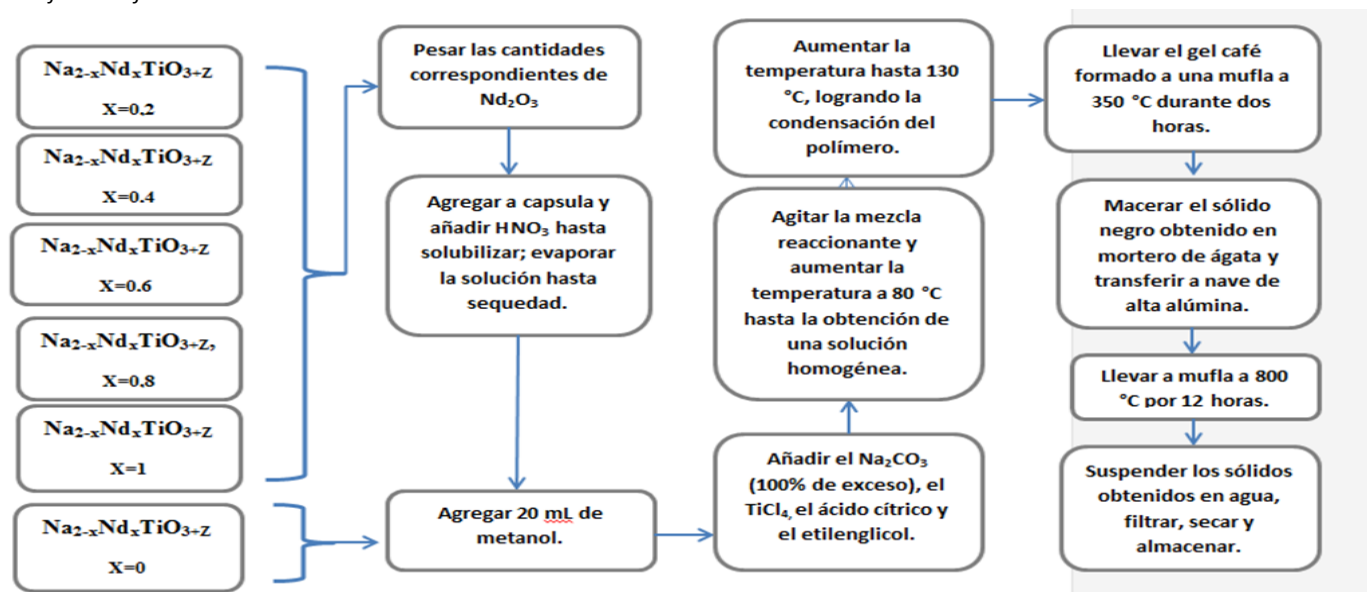
Tras obtener las absorbancias de los patrones preparados para la obtención de la curva de calibrado, se seleccionó la solución de 7 mg/L como la muestra más óptima para llevar a cabo el seguimiento de la reacción de oxidación entre el fotocatalizador y el colorante, esto debido a que la absorbancia se aproximaba al límite superior del rango óptimo para la medición de esta variable (0,2-0,8), y por tanto era posible determinar el decremento de absorbancia por acción del fotocatalizador dentro del rango establecido como confiable.

Se tomaron entonces 14 mL de la solución stock o solución madre y se llevaron a un matraz de 200 mL, enrasando con agua desionizada hasta el aforo.

- Reacciones de fotodegradación.

Para cada uno de los casos se tomaron 60 mL de solución de azul de metileno de concentración correspondiente a 7 mg/L y se llevaron a un vaso de precipitados. Se pesó una cantidad correspondiente a 42 mg de cada uno de los fotocatalizadores sintetizados y se agregaron a la solución, obteniendo una concentración del fotocatalizador en la solución equivalente a 700 mg/L, la cual por antecedentes se conoce como la mejor concentración de fotocatalizador para llevar a cabo reacciones de este tipo [27] [28]. La suspensión se llevó al fotoreactor de luz visible con un reflector LED de 50 W, modelo LG 714, voltaje AC 85-265 V de luminiscencia de 12540 luxos de iluminancia y se puso en agitación constante con la finalidad de homogeneizar y propiciar el equilibrio para favorecer la adsorción del fotocatalizador-colorante por un periodo de tiempo correspondiente a 30 minutos con la lámpara apagada. Una vez transcurrido el tiempo de agitación en oscuras, se tomó una alícuota de aproximadamente 4 mL con ayuda de una jeringa y se transfirió a una de las celdas equivalentes con ayuda de un filtro Fisherband con diámetro de poro de

Figura 1. Metodología llevada a cabo para la síntesis de los materiales semiconductores tipo perovskita de la forma $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$ dopados con diferentes fracciones de neodimio.



0,22 μm , con la finalidad de evitar las interferencias por partículas de sólido (fotocatalizador) suspendidas en la muestra, y se midió la absorbancia correspondiente al tiempo 0 de reacción.

En ese instante se encendió la fuente de radiación y se permitió que la reacción tuviese lugar durante 180 minutos, de los cuales se extrajeron muestras cada 15 minutos y se llevaron a análisis fotométrico teniendo en cuenta las consideraciones descritas para la muestra recolectada en $t=0$.

Las muestras evaluadas en la degradación del colorante azul de metileno empleando radiación UV-cercana, fueron llevadas a cabo bajo las mismas condiciones descritas anteriormente, cambiando únicamente la fuente de radiación.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Síntesis de semiconductores tipo perovskitas de la forma $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$ por el método de Pechini.

Los cálculos estequiométricos utilizados para determinar las cantidades necesarias de reactivos a mezclar, fueron efectuados para la síntesis de 2 g de cada una de las muestras utilizadas. A continuación se presenta la Tabla 1, donde se muestran las cantidades obtenidas tras la síntesis de cada uno de los semiconductores empleados.

| Fracción de Nd dopante | Masa obtenida tras la síntesis (g) | Porcentaje de rendimiento |
|------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| 0 | 1,8635 | 93,18 |
| 0,2 | 1,9812 | 99,06 |
| 0,4 | 1,9739 | 98,70 |
| 0,6 | 2,144 | 107,20 |
| 0,8 | 1,9612 | 98,06 |
| 1 | 1,9459 | 97,30 |

Tabla 1. Cantidades obtenidas tras la síntesis de los semiconductores tipo perovskita de la forma $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$, por el método de Pechini.

Los porcentajes de rendimiento citados en la Tabla 1 son calculados mediante el empleo de la ecuación 1.

Ecuación 1.

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{Masa obtenida}}{\text{Masa Teórica}} * 100$$

Los semiconductores dopados con fracciones de Nd correspondientes a 0; 0,2; 0,4; 0,8 y 1; presentaron altos porcentajes de rendimiento, superiores al 90 %, lo cual permite establecer que el proceso de síntesis empleado es altamente efectivo y eficiente. Las pérdidas de masa pueden ser atribuidas a los procesos de traspaso de sólidos de material a material o durante el proceso de maceración. Por otra parte, el semiconductor dopado con fracción de Nd correspondiente a 0,6, exhibió un porcentaje de rendimiento superior al 100 %, este hecho indica la inminente presencia de impurezas en el producto final que pueden ser debidas a residuos de la sal

usada como fuente dopante, es decir, del $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ o debido a impurezas que se encuentran tanto dentro de la estructura cristalina como enlazada a ella.

2. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados.

- Barrido espectral del colorante azul de metileno

Se realizó un barrido espectral de la solución madre o solución stock de concentración correspondiente a 100 mg/L, con la finalidad de encontrar la longitud de onda a la cual el colorante azul de metileno absorbe mayor cantidad de radiación electromagnética proveniente del espectro visible. La Tabla 2 presenta la longitud de onda de máxima absorbancia del colorante azul de metileno.

| Colorante | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) |
|------------------|-----------------------------|
| Azul de metileno | 664 |

Tabla 2. Longitud de onda de máxima absorbancia del colorante empleado para la fotodegradación.

- Curva de calibración

Los resultados de las absorbancias obtenidas para las soluciones patrón de concentración conocida se presentan en la Tabla 3.

| Patrón | Concentración (mg/L) | Absorbancia |
|--------|----------------------|-------------|
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 2 | 0,189 |
| 3 | 4 | 0,461 |
| 4 | 6 | 0,647 |
| 5 | 7 | 0,767 |
| 6 | 8 | 0,861 |
| 7 | 10 | 1,091 |

Tabla 3. Resultados obtenidos de absorbancia para las soluciones patrón de azul de metileno.

Los datos presentados en la Tabla 3 se grafican mediante la herramienta para análisis de datos y creación de publicaciones científicas Origin 8.

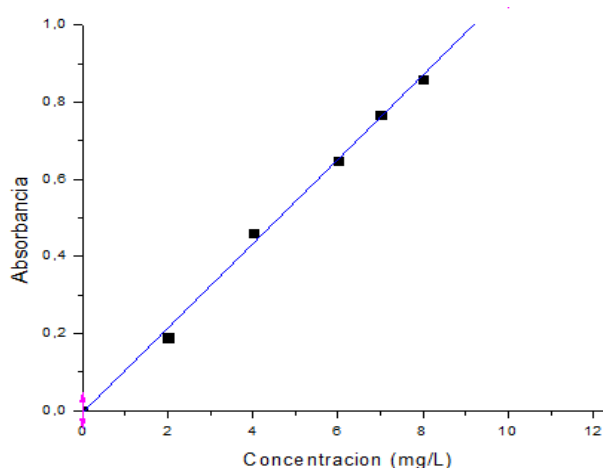


Gráfico 1. Curva de calibración del colorante azul de metileno.

Los parámetros que describen el comportamiento presentado por el Gráfico 1, se presentan en la Tabla 4.

| Parámetro | Valor | Error estandar |
|---|---------|----------------|
| Intercepto | -0,0050 | 0,0129 |
| Pendiente | 0,1095 | 0,0020 |
| Coefficiente de correlación (R^2) | | |
| 0,9978 | | |
| Ecuación de la recta | | |
| $y = -0,0050 + 0,1095x$ | | |

Tabla 4. Valores de los parámetros de la curva de calibrado por método de mínimos cuadrados.

Los datos tabulados en la Tabla 4, permiten establecer la linealidad que presenta la curva de calibración, debido a que el valor obtenido para el coeficiente de correlación (R^2), supera el valor establecido como criterio de aceptación de la linealidad ($R^2 > 0,98$). De acuerdo a lo anterior, la ecuación de la recta mostrada en la Tabla 4, permitirá determinar el valor de la concentración de azul de metileno en un tiempo dado de reacción y por tanto será posible llevar a cabo un seguimiento de la reacción de fotodegradación tras el empleo de la curva de calibrado mostrada en el gráfico 1.

- Degradación del colorante azul de metileno con Na_2TiO_3 , asistida por radiación electromagnética visible

La Tabla 5 presenta los resultados de absorbancia en función del tiempo de reacción para la degradación del colorante azul de metileno mediada por el material tipo perovskita sin dopaje (Na_2TiO_3). Se destaca que el tiempo de la reacción inicia tras el encendido de la lámpara o fuente de radiación.

| Na _{2-x} Nd _x TiO _{3+z} X=0 | | | | |
|--|-------------|----------------------|--------------------------------|----------------|
| Tiempo (min) | Absorbancia | Concentración (mg/L) | C _t /C ₀ | Degradación(%) |
| 0 | 0,559 | 5,151 | 1,000 | 0,000 |
| 15 | 0,541 | 4,986 | 0,968 | 3,191 |
| 30 | 0,553 | 5,096 | 0,989 | 1,064 |
| 45 | 0,549 | 5,059 | 0,982 | 1,773 |
| 60 | 0,546 | 5,032 | 0,977 | 2,305 |
| 75 | 0,529 | 4,877 | 0,947 | 5,319 |
| 90 | 0,496 | 4,575 | 0,888 | 11,170 |
| 105 | 0,463 | 4,274 | 0,830 | 17,021 |
| 120 | 0,432 | 3,991 | 0,775 | 22,518 |
| 135 | 0,410 | 3,790 | 0,736 | 26,418 |
| 150 | 0,387 | 3,580 | 0,695 | 30,496 |
| 165 | 0,320 | 2,968 | 0,576 | 42,376 |
| 180 | 0,309 | 2,868 | 0,557 | 44,326 |

Tabla 5. Resultados obtenidos de absorbancia en función del tiempo de reacción para el material tipo perovskita sin dopar.

Los resultados de concentración de azul de metileno que se presentan en la Tabla 5 como función del tiempo de degradación, son obtenidos mediante el empleo de la ecuación de la recta mostrada en la Tabla 4. Por su parte, la concentración relativa es obtenida tras relacionar la magnitud de la concentración del colorante azul de metileno en un determinado tiempo de reacción (C_t) entre la concentración inicial del colorante en la reacción (C₀). Finalmente, el porcentaje de degradación mostrado en la Tabla 5, es obtenido mediante el empleo de la Ecuación 2.

$$\% \text{ Degradación} = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$$

Ecuación 2.

Dónde:

C₀= Concentración inicial del colorante en la reacción (t=0 min).

C_t= Concentración del colorante en un tiempo “t” de reacción.

- **Degradación del colorante azul de metileno con diferentes fracciones de Nd dopante, asistida por radiación electromagnética visible.**

La Tabla 6 presenta los datos obtenidos de concentración de colorante azul de metileno como función del tiempo de reacción para los diferentes ensayos realizados de degradación con los semiconductores tipo perovskita de la forma Na_{2-x}Nd_xTiO_{3+z} a diferentes fracciones de Nd dopante (x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1) preparados a través del método de pechini.

| Tiempo (min) | Concentración azul de metileno (mg/L) | | | | |
|--------------|--|--|--|--|----------------------|
| | Na _{1,8} Nd _{0,2} TiO _{3,2} | Na _{1,6} Nd _{0,4} TiO _{3,4} | Na _{1,4} Nd _{0,6} TiO _{3,6} | Na _{1,2} Nd _{0,8} TiO _{3,8} | NaNdTiO ₄ |
| 0 | 2,018 | 0,977 | 1,936 | 2,000 | 7,233 |
| 15 | 1,954 | 0,868 | 2,237 | 1,717 | 5,936 |
| 30 | 1,945 | 0,941 | 2,119 | 1,507 | 5,790 |
| 45 | 1,954 | 0,886 | 2,146 | 1,817 | 5,397 |
| 60 | 1,963 | 0,877 | 1,680 | 2,064 | 5,260 |
| 75 | 1,881 | 0,868 | 1,416 | 2,849 | 5,196 |
| 90 | 1,900 | 0,941 | 1,187 | 3,434 | 4,932 |
| 105 | 1,808 | 0,776 | 1,105 | 3,799 | 4,712 |
| 120 | 1,653 | 0,676 | 1,087 | 3,644 | 4,676 |
| 135 | 1,507 | 0,685 | 1,005 | 3,918 | 4,667 |
| 150 | 1,379 | 0,630 | 1,014 | 3,945 | 4,530 |
| 165 | 1,352 | 0,594 | 0,968 | 3,808 | 4,338 |
| 180 | 1,379 | 0,594 | 1,014 | 3,945 | 4,215 |

Tabla 6. Resultados obtenidos de concentración de colorante azul de metileno en función del tiempo de reacción, empleando las diferentes fracciones de Nd dopante y luz visible como mediador de la reacción.

Con base a los resultados presentados en la Tabla 6, se establece que el mayor porcentaje de adsorción fue obtenido durante la degradación del colorante azul de metileno con la perovskita de fracción de neodimio dopante correspondiente a 0,4. Este hecho se hace evidente debido al valor de concentración que presenta la solución de colorante en el tiempo 0 de reacción, es decir, tras los 30 minutos de agitación constante con la luz apagada. Sin embargo, el grado de adsorción sobre la superficie de los diferentes catalizadores empleados en la degradación, no aporta información acerca del porcentaje de mineralización en cada reacción, dado que la cinética de las reacciones heterogéneas establece que la reacción en la superficie es el paso limitante del proceso.

Con la finalidad de llevar a cabo una comparación entre los diferentes fotocatalizadores sintetizados, en la degradación del colorante azul de metileno, se presenta el Gráfico 2. En él se presenta el comportamiento de la concentración relativa (C_t/C₀) respecto al tiempo de reacción para cada una de las degradaciones mediadas por semiconductores tipo perovskita con diferente fracción de Nd dopante y bajo la acción de luz visible.

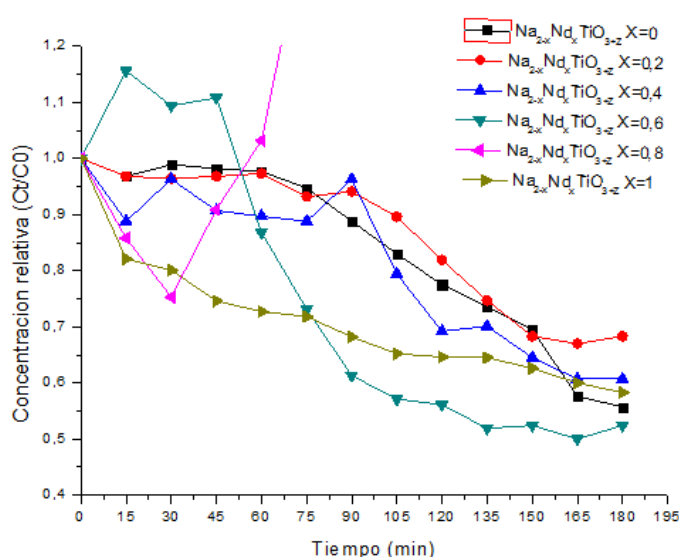


Gráfico 2. Diagrama de la variación en la concentración del colorante azul de metileno durante el proceso fotodegradación en función del tiempo para diferentes compuestos de $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3-z}$ preparados con diversas cantidades de Nd como catalizador.

Con base al comportamiento presentado en el Gráfico 2, es posible establecer que tanto los semiconductores dopados como el titanato de sodio (Na_2TiO_3) sin dopar, presentaron actividad fotocatalítica en presencia de radiación electromagnética correspondiente a la región del visible. Sin embargo, el semiconductor con proporción de neodimio dopante correspondiente a 0,8, presentó un comportamiento diferente a los demás sólidos sintetizados que se emplearon en el proceso de mineralización del colorante. Inicialmente la concentración de la solución de azul de metileno decayó durante los primeros 30 minutos de reacción y posteriormente aumentó durante cada medición hasta la obtención de un valor aproximado del 100% de la concentración inicial. Este comportamiento indica que durante los primeros minutos de reacción, el contaminante (solución de colorante azul de metileno) orgánico fue adsorbido sobre la superficie del semiconductor y al transcurrir el tiempo de la reacción se presentó un fenómeno de desorción de moléculas del colorante, dando como resultado un incremento en los valores de absorbancia medidos en los diferentes tiempos de reacción[29]. Lo anterior indica que no se presentó una degradación del colorante orgánico por parte del semiconductor con proporción de neodimio dopante correspondiente a 0,8, en este caso es posible establecer que el equilibrio de adsorción-desorción necesario para iniciar el proceso de degradación, no fue alcanzado durante los 30 minutos en que se expuso la mezcla heterogénea en condiciones de ausencia de luz. El fenómeno descrito anteriormente puede explicar el comportamiento de las curvas de degradación correspondientes a las reacciones mediadas por los semiconductores con fracción de neodimio dopante de 0,6 y 0,4, con la diferencia de que en los dos últimos casos, si

se presentó degradación del contaminante una vez se alcanzó el tiempo requerido para el equilibrio de adsorción-desorción.

El Gráfico 2 muestra que la máxima degradación del colorante azul de metileno fue obtenida cuando se emplearon fracciones de neodimio dopante correspondientes a 0,6 y 1, obteniéndose en cada uno de los casos porcentajes de degradación correspondientes al 50 % y 42 % respectivamente. Es importante destacar que no existe un comportamiento dependiente entre la cantidad de neodimio presente en el fotocatalizador y el porcentaje de eficiencia en el proceso de degradación.

- Degradación del colorante azul de metileno con Na_2TiO_3 , asistida por radiación ultravioleta cercana

La Tabla 7 presenta los resultados de absorbancia en función del tiempo de reacción para la degradación de colorante azul de metileno mediada por el material tipo perovskita sin dopaje (Na_2TiO_3) y asistida por radiación ultravioleta cercana.

| $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$ X=0 | | | | |
|--|-------------|----------------------|-----------|----------------|
| Tiempo (min) | Absorbancia | Concentración (mg/L) | C_t/C_0 | Degradación(%) |
| 0 | 0,587 | 5,406 | 1,000 | 0,000 |
| 15 | 0,564 | 5,196 | 0,961 | 0,000 |
| 30 | 0,605 | 5,571 | 1,030 | 0,000 |
| 45 | 0,618 | 5,689 | 1,052 | 0,000 |
| 60 | 0,597 | 5,498 | 1,017 | 3,371 |
| 75 | 0,587 | 5,406 | 1,000 | 4,976 |
| 90 | 0,581 | 5,352 | 0,990 | 5,939 |
| 105 | 0,560 | 5,160 | 0,954 | 9,310 |
| 120 | 0,556 | 5,123 | 0,948 | 9,952 |
| 135 | 0,543 | 5,005 | 0,926 | 12,039 |
| 150 | 0,539 | 4,968 | 0,919 | 12,681 |
| 165 | 0,529 | 4,877 | 0,902 | 14,286 |
| 180 | 0,514 | 4,740 | 0,877 | 16,693 |

Tabla 7. Resultados obtenidos de absorbancia en función del tiempo de reacción para el material tipo perovskita sin dopar, reacción mediada por radiación ultravioleta cercana (340 nm).

El tratamiento de los resultados mostrados en la Tabla 7 se presenta en el Gráfico 3.

- Degradación del colorante azul de metileno con diferentes fracciones de Nd dopante, asistida por radiación electromagnética ultravioleta cercana.

La Tabla 8 presenta los datos obtenidos de concentración de colorante azul de metileno como función del tiempo de reacción para los diferentes ensayos realizados de degradación con los semiconductores tipo perovskita de la forma $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$ a diferentes fracciones de Nd dopante ($x=0,2$;

0,4; 0,6; 0,8; 1) preparados a través del método de pechini. Las reacciones fueron mediadas por radiación de tipo ultravioleta cercano.

| Tiempo (min) | Concentración azul de metileno (mg/L) | | | | |
|-----------------|--|--|--|--|--------------------|
| | $\text{Na}_{1,8}\text{Nd}_{0,2}\text{TiO}_{3,2}$ | $\text{Na}_{1,6}\text{Nd}_{0,4}\text{TiO}_{3,4}$ | $\text{Na}_{1,4}\text{Nd}_{0,6}\text{TiO}_{3,6}$ | $\text{Na}_{1,2}\text{Nd}_{0,8}\text{TiO}_{3,8}$ | NaNdTiO_4 |
| 0 | 0,776 | 0,164 | 2,009 | 1,416 | 6,658 |
| 15 | 0,849 | 1,817 | 1,543 | 3,361 | 6,521 |
| 30 | 0,904 | 0,959 | 1,516 | 4,740 | 6,009 |
| 45 | 1,023 | 0,776 | 1,443 | 4,877 | 5,991 |
| 60 | 1,132 | 0,712 | 1,196 | 4,749 | 6,046 |
| 75 | 1,379 | 0,740 | 1,014 | 4,566 | 6,046 |
| 90 | 2,027 | 0,648 | 0,922 | 4,265 | 6,027 |
| 105 | 0,977 | 0,621 | 0,795 | 3,772 | 6,000 |
| 120 | 0,813 | 0,630 | 0,721 | 3,616 | 5,644 |
| 135 | 0,731 | 0,621 | 0,594 | 3,333 | 5,607 |
| 150 | 0,703 | 0,658 | 0,584 | 3,242 | 5,397 |
| 165 | 0,639 | 0,575 | 0,548 | 3,142 | 5,187 |
| 180 | 0,594 | 0,594 | 0,566 | 2,895 | 4,731 |

Tabla 8. Resultados obtenidos de concentración de colorante azul de metileno en función del tiempo de reacción, empleando las diferentes fracciones de Nd dopante y luz ultravioleta cercana como mediador de la reacción.

Al analizar con detalle los resultados presentes en la Tabla 8, se encuentra que el mayor porcentaje de adsorción fue obtenido al emplear una fracción o carga de neodimio (Nd) dopante correspondiente a 0,4; hecho que guarda relación con lo presentado por los ensayos de degradación llevados a cabo mediante el empleo de luz visible (Ver Tabla 6).

El Gráfico 3 muestra la diferencia entre los procesos fotocatalíticos mediados por perovskitas con diferentes fracciones de neodimio dopante

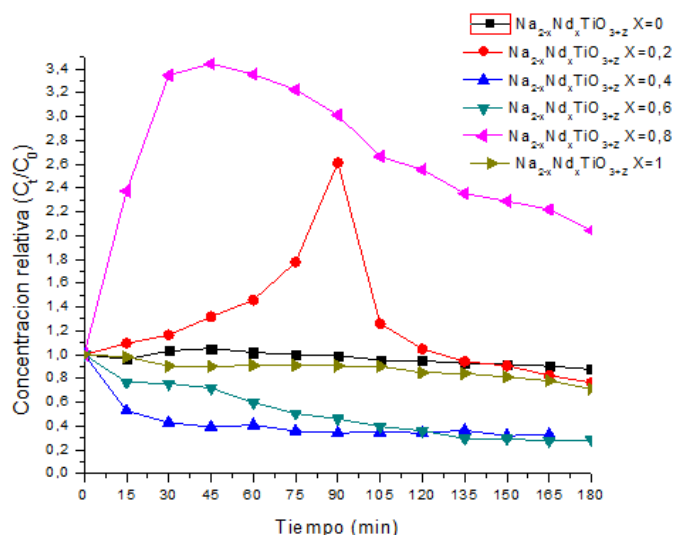


Gráfico 3. Diagrama de la variación en la concentración del

colorante azul de metileno durante el proceso fotodegradación en función del tiempo para diferentes compuestos de $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$ preparados con diversas cantidades de Nd como catalizador.

Los compuestos que fueron cargados con fracciones de neodimio correspondientes a 0,8 y 0,2, mostraron un comportamiento similar durante el proceso de degradación. Este, está caracterizado por el aumento en el valor de la relación C/C_0 durante los primeros minutos de reacción y un decrecimiento en el valor de la misma para los minutos finales de la degradación. El comportamiento descrito anteriormente, indica que el ascenso que presentan ambas curvas durante los primeros minutos de reacción, se debe a procesos de desorción generados en la superficie de los materiales semiconductores. Tales procesos son el resultado de la no estabilización del equilibrio de adsorción-desorción, lo cual indica que al dar inicio al proceso fotocatalítico la velocidad de desorción era superior a la velocidad de adsorción. Por su parte, la fase final de ambas reacciones de degradación, se caracterizó por el descenso marcado en los valores de absorbancia con respecto al tiempo, indicando de esta manera que la degradación fotocatalítica en la superficie de los semiconductores había tomado lugar. Para estos compuestos, se encontró que una vez finalizado el proceso de desorción, se obtuvieron porcentajes de degradación correspondientes a 70,7 y 40,6% para los semiconductores con fracciones dopantes de neodimio equivalentes a 0,2 y 0,8 respectivamente. El compuesto sin dopar ($x=0$), al igual que los compuestos descritos anteriormente, también presentó el fenómeno de desorción durante los primeros minutos de la reacción y posteriormente tuvo lugar la degradación del colorante alcanzando un porcentaje correspondiente a 16,7 %.

Al observar con detalle el Gráfico 3, se encuentra que el compuesto con fracción de neodimio dopante correspondiente a 0,6, es el que presenta un mayor porcentaje de degradación al finalizar el tiempo empleado para los ensayos. Por su parte, el compuesto con fracción de neodimio dopante correspondiente a 0,4, es más activo durante los primeros minutos de reacción, sin embargo, al transcurrir el tiempo del ensayo, se encontró que la concentración del colorante permanecía prácticamente estable, razón por la cual, la curva adquirió un comportamiento asintótico (ver Gráfico 3), indicativo de una reacción de primer orden.

Con la finalidad de establecer la diferencia entre los porcentajes de degradación obtenidos mediante luz visible y luz ultravioleta cercana, se presenta el Gráfico 4, el cual relaciona los porcentajes de degradación en función del tiempo para las reacciones mediadas por el semiconductor más activo en ambos casos ($\text{Na}_{1,4}\text{Nd}_{0,6}\text{TiO}_{3,6}$).

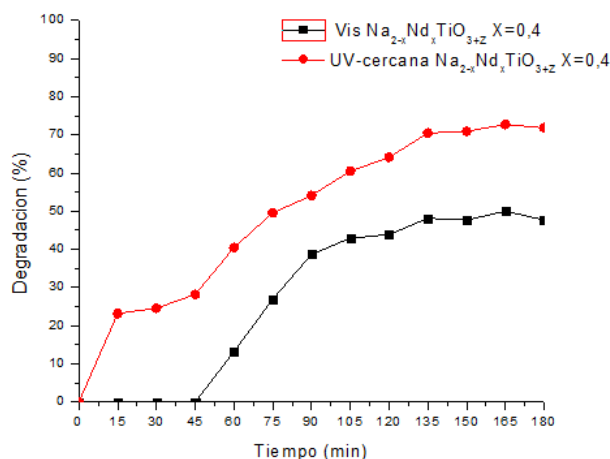


Gráfico 4. Degradación del colorante azul de metileno mediada por $\text{Na}_{1,4}\text{Nd}_{0,6}\text{TiO}_{3,6}$ y asistida por luz visible y luz negra.

El Gráfico 4, indica que se obtiene un mayor porcentaje de degradación al emplear radiación electromagnética UV-cercana que luz visible. Lo anterior, se atribuye a que los electrones fotogenerados a partir de radiación UV, tienen más energía de la necesaria para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Por lo tanto, se produce una mayor cantidad de electrones disponibles en la banda de conducción para la reducción, mientras que si se emplea luz visible, el número de cargas presente en la banda de conducción para la reducción será menor[30] [26]. De acuerdo a lo anterior, se producirá una menor tasa de recombinación cuando la cantidad de electrones en la banda de conducción sea mayor, dando lugar a un aumento en la actividad fotocatalítica y por ende al porcentaje de degradación del colorante empleado.

IV. CONCLUSIONES

Los semiconductores tipo perovskita de la forma $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$ dopados con diferentes fracciones de Nd se sintetizaron satisfactoriamente mediante el método de Pechini o método de complejo polimerizable.

La actividad fotocatalítica de los compuestos sintetizados se evaluó mediante el proceso de degradación del colorante azul de metileno bajo irradiación de luz visible y ultravioleta-cercana, respectivamente.

Los resultados obtenidos durante el proceso fotocatalítico revelaron que bajo radiación ultravioleta-cercana, los compuestos $\text{Na}_{2-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_{3+z}$ con diferentes fracciones de neodimio dopante mostraron mayor actividad fotocatalítica que el Na_2TiO_3 puro.

Al emplear radiación visible para llevar a cabo los procesos de fotodegradación, se encontró que los semiconductores con fracción de neodimio dopante correspondiente a 0,4 y 0,6

presentaron desorción durante los primeros de reacción y posteriormente la degradación tuvo lugar en la superficie de tales semiconductores, por su parte, el compuesto con fracción de neodimio dopante correspondiente a 0,8 favoreció el proceso de adsorción durante los primeros minutos de reacción y posteriormente la desorción tuvo lugar sobre la superficie del mismo, encontrándose que la degradación no tuvo lugar al emplear este material. Como resultado del proceso de fotodegradación al emplear luz negra, se encontró que para los materiales con fracción de neodimio dopante correspondiente a 0,2 y 0,8 se experimentó el fenómeno de desorción durante los primeros minutos de reacción, teniendo lugar la degradación una vez alcanzado el tiempo de estabilización.

Como resultado de los ensayos efectuados bajo radiación visible y ultravioleta-cercana, se encontró que la mayor eficiencia en el proceso fotocatalítico se obtuvo empleando el compuesto con fracción de neodimio dopante correspondiente a 0,4, siendo mayor al ser irradiado por luz UV-cercana.

V. RECOMENDACIONES

Con la finalidad de evitar el fenómeno de desorción presentado durante los diferentes ensayos, se recomienda para futuras investigaciones, el llevar a cabo un estudio previo que garantice el equilibrio de adsorción-desorción tras finalizar el periodo a oscuras de la reacción. Lo anterior puede ser solucionado al tomar periódicamente muestras de la solución de colorante que se encuentra en condiciones de ausencia de luz y agitación constante, y determinar el valor de absorbancia de las mismas hasta la obtención del equilibrio, es decir, que no exista un cambio en la concentración del colorante respecto al tiempo de reacción. Una vez se logre lo anterior, es factible dar inicio al proceso degradativo.

Se recomienda efectuar una caracterización de los polvos sintetizados mediante diferentes técnicas, tales como, difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía IR, análisis de área superficial BET y microscopía electrónica de barrido; esto con la finalidad de obtener mayor información acerca de las propiedades del cristal, para así, poder comprender mejor los fenómenos ocurridos durante la evaluación de los semiconductores sintetizados.

Se sugiere que todas las reacciones de degradación efectuadas, sean llevadas a cabo por triplicado. Lo anterior permite evaluar parámetros estadísticos que dan lugar a resultados con mayor validez.

REFERENCIAS

1. Chong, M.N., et al., *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. Water Research, 2010. **44**(10): p. 2997-3027.
2. Pandey, A., et al., *Synthesis, characterization and application of naïve and nano-sized titanium dioxide as a photocatalyst for degradation of methylene blue*. Journal of Saudi Chemical Society, 2015. **19**(5): p. 528-536.
3. Yu, J., et al., *Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ N,S-codoped TiO₂ powders*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **246**(1-2): p. 176-184.
4. Malato, S., et al., *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. Catalysis Today, 2009. **147**(1): p. 1-59.
5. Suárez, S., et al., *How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?* Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2008. **7**(2): p. 125-138.
6. Wintgens, T., et al., *Emerging contaminants and treatment options in water recycling for indirect potable use*, in *Water Science and Technology*. 2008. p. 99-107.
7. Raman, A.A.A., et al., *16 - Treatment of Recalcitrant Waste A2 - Lee, Duu-Jong*, in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, V. Jegatheesan, et al., Editors. 2017, Elsevier. p. 409-442.
8. Kosjek, T., et al., *Fate of carbamazepine during water treatment*. Environmental Science and Technology, 2009. **43**(16): p. 6256-6261.
9. Gogate, P.R. and A.B. Pandit, *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research, 2004. **8**(3-4): p. 501-551.
10. Bhatkhande, D.S., V.G. Pangarkar, and A.A.C.M. Beenackers, *Photocatalytic degradation for environmental applications - A review*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002. **77**(1): p. 102-116.
11. Aarthi, T., P. Narahari, and G. Madras, *Photocatalytic degradation of Azure and Sudan dyes using nano TiO₂*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **149**(3): p. 725-734.
12. Gogate, P.R., S. Mujumdar, and A.B. Pandit, *A sonophotocatalytic reactor for the removal of formic acid from wastewater*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(14): p. 3370-3378.
13. Comninellis, C., et al., *Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008. **83**(6): p. 769-776.
14. Borges, M.E., et al., *Ti-containing volcanic ash as photocatalyst for degradation of phenol*. Energy and Environmental Science, 2008. **1**(3): p. 364-369.
15. Rammohan, G. and M.N. Nadagouda, *Green photocatalysis for degradation of organic contaminants: A review*. Current Organic Chemistry, 2013. **17**(20): p. 2338-2348.
16. Finčur, N.L., et al., *Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products*. Chemical Engineering Journal, 2017. **307**: p. 1105-1115.
17. Palmisano, L., V. Loddo, and S. Yurdakal, *Heterogeneous photocatalysis from fundamentals to possible applications*. Catalysis Today, 2017. **281**, Part 1: p. 1.
18. Brandt, M.J., et al., *Chapter 10 - Specialized and Advanced Water Treatment Processes*, in *Twort's Water Supply (Seventh Edition)*. 2017, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 407-473.

19. D. Wodka, E.B., R.P. Socha, M. Elźbieciak-Wodka, J. Gurgul, P. Nowak, P. Warszyński, I. Kumakiri, *Photocatalytic activity of titanium dioxide modified by silver nanoparticles* ACS Appl. Mater. Interfaces, 2 (7) (2010), pp. 1945–1953
20. K. Kądzioła, I.P., A. Kisielewska, D. Szczukocki, B. Krawczyk, J. Sielskic, *The photoactivity of titanium dioxide coatings with silver nanoparticles prepared by sol–gel and reactive magnetron sputtering methods – comparative studies* Appl. Surf. Sci., , (2014).
21. S. Chin, E.P., M. Kim, et al., *Photocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ nanoparticles prepared by a thermal decomposition process* Powder Technol., 201 (2010), pp. 171–176.
22. X. Jing, T.W., *Influence of preparation method on morphology and photocatalysis activity of nanostructured TiO₂* Environ. Sci. Technol., 41 (2007), pp. 4441–4446.
23. Y. Abdollahi, A.H.A., U.I. Gaya, S. Ahmadzadeh and J. Braz., *Chem. Soc.*, 23 (2012), pp. 236–240.
24. Pushkar Kanhere 1, * and Zhong Chen 1,2,, *A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts*.
25. Arquimides, T.M.L.J.R.I.G.M.X.C.L., *Desarrollo de semiconductores con estructuras tipo perovskitas para purificar el agua mediante oxidaciones avanzadas*. 2010.
26. A, V.S.H., *ESTRUCTURA CRISTALINA Y CATÁLISIS DE PEROVSKITAS LAMINARES DE TÁNTALO PARA LA FOTÓLISIS DE AGUA*, in *QUÍMICA*. UNAM: México D.F.
27. BAICUE, J.S., *DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO Y VERDE DE MALAQUITA POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO (N-TiO₂) BAJO LUZ VISIBLE*, in *Escuela de Química*. Universidad Tecnológica de Pereira.
28. F., P.M.L., *OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE TITANIO DOPADO CON NITRÓGENO COMO FOTOCATALIZADOR POR EL MÉTODO DE PECHINI PARA USO EN REACTOR SOLAR (CPC)*, in *Escuela de Química* Universidad Tecnológica de Pereira: Pereira.
29. Alma, M.H., *DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO Y 4- CLOROFENOL POR FOTOCATÁLISIS CON LUZ ULTRAVIOLETA, UTILIZANDO TiO₂ COMO CATALIZADOR*. INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TOLUCA.
30. Ohtani, B. *Titania Photocatalysis beyond Recombination: A Critical Review* 2013.